

②公關特許公報(A) 昭61-264006

③Int.Cl.¹
C 08 F 8/42識別記号 廷内整理番号
7167-4J

④公開 昭和61年(1986)11月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 高吸水性ポリマーの製造法

⑥特願 昭60-104715

⑦出願 昭60(1985)5月16日

⑧発明者 伊藤喜一 四日市市東邦町1番地 三井油化株式会社技術開発研究所
内⑨発明者 芝野 敏 四日市市東邦町1番地 三井油化株式会社技術開発研究所
内

⑩出願人 三井油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑪代理人 弁理士 長谷正久

明細書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

1) カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、不活性溶媒存在下又は不存在下、該ポリマーに対して水分量を10~50質量%に制御し、かつシラノール結合基存在下、一段式

XRSIYn

(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す。)で強化されるシランカップリング剤で表面架橋せしめることを特徴とする高吸水性ポリマーの製造法。

2) 高吸水性ポリマーが、アクリル酸/又はメタクリル酸に基づくカルボキシル基及び/又はアルカリ金属のカルボキシレート基を含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3) 不活性溶媒が脂肪族または脂環式飽和炭化水素である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4) 一段式においてXがグリシン基であるシランカップリング剤である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細を説明

(a) 発明の目的

本発明は吸水速度が速く、かつ吸水ゲル強度の高い高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。

(実質上の利用分野)

本発明の製造法で得られる高吸水性ポリマーは、多量の水を短時間に吸水して膨潤するが、水に不溶であり、かつ吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高いから、各種の吸水性材料又は吸水して膨潤した状態で使用する各種の材料等の製造に有利に使用することができます。

(従来技術)

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生産用ナップキン、紙カ

シメ等をはじめとする各種の衛生材及び各種の歯科用材料等として使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水性が自重の10~50倍程度にすぎないので、多量の水を吸収又は保持せしめるためには、多量の材料が必要であり、強しくかさ高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があつた。

この種の吸水材料の上記の欠点を改善するものとして、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。たとえば、でん粉のグラフト共合体(特公昭58-48109号公報等)、セルロース交換体(特開昭50-80378号公報等)、水溶性高分子の架橋物(特公昭48-28682号公報等)、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー(特公昭54-80710号公報等)等が提案された。

しかし、これらの高吸水性高分子材料は、吸水能が低かつたり、或いは吸水能が高くても、吸水速度が遅かつたり、水と混合した場合にいわゆる"立水"。(すなわち水吸留吸水むら)を生ずる

- 3 -

事が図示といえず、かえつて塊に吸水能を著しく低下させる欠点があつた。

本発明者は、従来の吸水性材料の上記欠点を克服する為に、既に特開昭60-82387号公報に水存在下一段式

XRSI.Yn

(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、R是有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す。)で表わされるシランカツプリング剤で処理することを特徴とする吸水速度及びゲル強度の改良された高吸水性ポリマーの製造法を提唱した。本法によれば、吸水速度やゲル強度がかなり改良されるものの、これをさらに詳細に検討の結果、上記公報においてある種の削除された条件下において、溶液の効果があり、かつ該条件下では均質性良く吸水速度のが大きく、"立水"を生じせしめない高吸水性ポリマーが得られることが判明した。

(発明が解決せんとする問題)

本発明者は、前記の問題点を解決するため種々研究を重ねた結果、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、該ポリマーに対して、水分量を10~50%量に削除し、かつシラノール結合触媒存在下、一段式

などのために、効率よく行なわせることができず、吸水に長時間を必要とするなどの欠点があつた。そのため、かかる従来の高吸水性高分子材料は、生糞用ナップキン、尿オシメなどのよう一塊に多量の水を吸収し、かつ瞬間的な吸水能が要求される用途には不向きであつた。

一般に、親水性化合物の水への分離性、溶解性、又は吸水速度等を向上させる目的で、親水性化合物にソルビタンモノステアレート等の界面活性剤、卵殻殼性炭化水素又はステアリン酸カルシウム粉末等を添加して、化合物表面を親水化する方法が知られているが、この方法を高吸水性ポリマーに適用した場合には、水へのどく初期の分離性が改善されるものの、吸水速度の向上効果があまり期待でせず、むしろかえつて"立水"を生じしめる欠点があつた。

また、高吸水性ポリマーの吸水速度を速めるために、親水性を高めてポリマーの吸水性を低下させることも知られているが、この方法は吸水速度をやや向上させることができるが、その向上効

- 4 -

に削除された高吸水性ポリマーの製造法を改良して、吸水性能を保持しつつ、吸水速度をさらに改良した高吸水性ポリマーを再現性良く製造する方法を提供せんとするものである。

(b) 説明の構成

(問題点の解決手段)

本発明者は、前記の問題点を解決するため種々研究を重ねた結果、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、該ポリマーに対して、水分量を10~50%量に削除し、かつシラノール結合触媒存在下、一段式

XRSI.Yn

(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、R是有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す。)で表わされるジランカツプリング剤で表面架橋処理することにより、溶液に吸水速度が大きく、"立水"を防止しうることが判明した。即ち、本発明は、前記特開昭60-98387号公報

- 5 -

-42-

- 6 -

般に記載の方法の改良法であり、その一例とする重要な点は、上記シランカップリング剤で反応処理により水分を高吸水性ポリマーに対し10～50質量%に削減すること及びシラノール結合剤を必須成分として存在せしめることにある。そして、その為に本発明の製造法では、前記公報に記載の方法で得られるポリマーよりもさらに著しく吸水速度の大きいポリマーを所要性良く得ることができるのである。

本発明の製造法における原料の高吸水性ポリマーとしては、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーであれば、なんでも使用することができる。かかる高吸水性ポリマーの例としては、たとえばアクリル酸(1)共重合体、メタクリル酸(塩)共重合体、アクリル酸(塩)/メタクリル酸(塩)共重合体、でん粉/アクリル酸(塩)グラフト共重合体、でん粉/アクリル酸エステルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、メタクリル酸メチル/酢酸ビニル共重

- 7 -

モノマーを共重合させた共重合体であつても差支えがない。

本発明において原料の高吸水性ポリマーとして用いられる前記の各類の重合体の架橋物は、種々の手段で架橋物とすることができる。その架橋手段としては、たとえば高分子の高度共重合による分子鎖のからみり、或いは疑似架橋による自己架橋、或いは前記各類モノマーと共に可能なジビニル化合物、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレンクリコールジ(メタ)アクリレート鉱等による架橋、また重合体の官能基、例えばカルボキシレート基と反応しうる多官能性化合物、例えば(ポリ)グリジルエーテル鉱、ヘロエポキシ化合物、ポリアルデヒド鉱、ポリオール鉱、ポリアミン鉱等を加えて反応せしめて架橋化する方法、さらに高分子中に存在する官能基間の反応、例えばカルボキシル基と水酸基によるエステル化時に若づく架橋等があげられる。

また、本発明の原料の高吸水性ポリマーがカル

- 8 -

合体のケン化物、アクリル酸(1)テル/酢酸ビニル共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリルアミド・グラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル/ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物等の各重合体の架橋物、さらにアクリル酸で架橋されたポリエレンオキシド、ナトリウムカルボキシタルセルロースの架橋物等があげられる。また前記のアクリル酸(塩)やメタクリル酸(塩)の重合体(共重合体を含む)は、アクリル酸(塩)やメタクリル酸(塩)に、生成吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲の量のマレイン酸(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のコ

- 8 -

カルボキシレート基を有する場合としては、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩のもの、マグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属塩あるいはアンモニウム鉱等やアミン鉱等があげられるが、特に好ましいのはアルカリ金属鉱のものである。

本発明の製造法で用いられる前記の一例式(1)で與わされるシランカップリング剤における官能基Xとしては、たとえばクリシジル基、アミノ基及びメルカプト基などがあげられ、また加水分解性基Yとしては、たとえばアルコキシ基及びアセトキシ基などがあげられる。そのシランカップリング剤(1)の具体例としては、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フニカル- α -

- 10 -

アミンプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、マークロロプロピルトリメトキシシラン、マークロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル(ヨー-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライドなどがあげられる。この中でも特に官能基又としてクリシジル基を有するシランカップリング剤、例えばマークリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が特に好ましいものとして挙げることが出来る。

本発明における高吸水性ポリマーのシランカップリング剤による処理は、削印された水分盤とシラノール結合触媒の存在下で行わせるのを必須とする。削印された水分盤以外及び/又はシラノール結合触媒不存在下でシランカップリング処理をしても丹羽性良く、吸水速度の大きさ、"延安"を生じせしめない高吸水性ポリマーが得られない。

その削印された水分盤とシラノール結合触媒の存在下のシランカップリング剤処理は粗々の説明

-11-

トン鉛：ジエカルエーテル、ジメタルエーテル、ジオキサン、アトタヒドロフラン等のエーテル類；ヒペンタン、ヒヘキサン、ヒヘブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化メテレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中で、特にヒヘキサン、ヒヘブタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂質環和炭化水素が効果的に本目的を達成するとことが出来、好ましいものの具体例として挙げられる。

前記の処理におけるシランカップリング剤の使用量は、高吸水性ポリマーの粒度、存在せしめる水の量、不活性溶媒の粒度及び量等によつても多少異なつてくるが、通常、高吸水性ポリマーに対して0.001～1.00質量、好ましくは0.01～0.1質量である。同使用量が少なすぎると吸水速度及びゲル強度の向上効果が得られなくなるし、多すぎると処理後のポリマーの吸水能が低下する。

また、前記の処理において存在せしめる水の量

-13-

において実施することが出来る。その処理液例としては、例えば高吸水性ポリマーの粒度にシランカップリング剤と、削印された盤の水及びシラノール結合触媒との混合物を添加して加熱し、水を蒸発させてもよいし、高吸水性ポリマー粉末を不活性溶媒中に溶解してスラリー状とし、このスラリーにシランカップリング剤と削印された盤の水及びシラノール結合触媒の混合物を添加して逆流下に加熱溶解するか、若しくは削印のスラリーにシランカップリング剤と削印された盤の水及びシラノール結合触媒の混合物を添加して、水及び不活性溶媒を蒸発させてもよい。また、高吸水性ポリマーの製造工程で得られた高吸水性ポリマー及び水を含有する反応生成液から水を削印された盤に調節し、これにシランカップリング剤及びシラノール結合触媒を添加して、逆流下に加熱するか、若しくは加熱蒸発させてもよい。

前記の各処理において使用する不活性溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケ

-12-

は、本発明において初めて目立つポイントとなるところであり、高吸水性ポリマーに対して1.0～8.0質量とすることが必要である。1.0質量以下の水の量では、高吸水性ポリマーが処理時に膨潤状態になりにくく、シランカップリング剤との反応が有効に進行せず、効果的な処理が起りにくい。一方、水の量が8.0質量以上になると、高吸水性ポリマーが膨潤化しそぎて、シランカップリング剤が樹脂内部まで浸透し、樹脂表面の水を蒸発化することが出来ず、従つてポリマーのゲル強度は向上されるものの吸水速度向上への効果は低下してしまう。

前記の処理において使用する不活性溶媒は、1質量を用いでもよいし、2质量以上を適宜に併用してもよい。不活性溶媒の使用量は、高吸水性ポリマーの粒度や不活性溶媒の粒度等によつても異なるが、高吸水性ポリマーに対して、通常1.0～8.0質量、好ましくは5.0～5.0質量である。不活性溶媒の使用量が少ないと、処理において取扱う物質量が少なくなり、処理液量等の容

-14-

-44-

効率がよくなるが、処理時の高吸水性ポリマーの分散性が悪くなるために、効率反応が有效地に進行しなくなる。また、不活性溶媒の使用量が多くなると、効率反応が進行しやすくなる反面において、被扱う物質量が多くなり、装置等の容積効率が悪くなり、処理コストが高くなるなど、工芸的に不利となる。

本発明で、シランカップリング剤と共に併用することを必須とするシラノール結合触媒としては、一般的に知られているジブチル錫シリカリート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクタエート等いずれも使用することができる。その使用量はシランカップリング剤に対して0.1～1000質量%、詳しくは1～500質量%である。0.1質量%以下ではその効率反応は少く、また1000質量%以上では効率を逆に上げる程の利点もなく、工芸的にコスト高となつてあまり意味がない。

本発明で反応過程を円滑に行うための温度条件としては使用するシランカップリング剤の種類、不活性溶媒の種類及び量、存在する水の量、高吸

-16-

次いで、これにN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.050g及び過酸化カリウム0.26gを加えて溶解した後、炭酸ガスを吹込んで懸浮液を追い出した。

前記の四つロフラスコの内容物に、この500mlのフラスコの内容物を溶解し、攪拌して分散させ、炭酸ガスをバーリングさせながら、油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから、内温が急激に上昇し、数十分後に72℃に達した。次いで、その内温を約64℃に保ち、攪拌しながら3時間反応させた。なお、攪拌は350rpmで行つた。

反応終了後攪拌を停止すると、粗粒ポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンターシヨンにてシクロヘキサン相と容易に分離することができた。分離した粗粒ポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした容易に粉砕できる塊を含む粉末であつた。

-17-

水性ポリマーの粗粒化によるので一般には言えないが、通常20～180℃、好ましくは50～150℃での回転から過密に選定される。

(実施例1)

特開昭60-275308号公報の実施例1にもとづき高吸水性ポリマーを製造した。

即ち、搅拌機、温流冷却器、恒温時、炭酸ガス導入管を付設した容積1Lの四つロ丸底フラスコに、シクロヘキサン375mlを入れ、ソルビタンモノステアレート4.5gを溶解して溶解させたのも、炭酸ガスを吹き込み、懸浮液を追い出した。

別に容積500mlのフラスコ中で、アクリル酸7.8gを外部より冰冷しながらこれに水203mlに溶解した31.2gの活性ソーダを加えて、カルボキシル酸74.8gを中和した。この場合の水に對するモノマーの量は、中和液のモノマー濃度として30質量%に相当する。

-18-

次に、上記処理で得られた乾燥ポリマーを溶解して2.5メッシュ以下とし、その40gを300mlナス型フラスコに詰めた。次いでシクロヘキサン39mlを加えスラリーとした。このスラリーを搅拌しながら水80ml(対高吸水性ポリマー2.25质量%)にマークリードキシプロピルトリメトキシシラン0.068gを溶解した混合液及びシクロヘキサン10mlにジラクリン酸-ジーコーブチル酸0.3gを溶解した混合液を添加し、搅拌で約30分間搅拌した。

次いで80℃の油浴中にフラスコを設置し、105℃まで昇温板、同温度で約1時間保持し、その後減圧にて減圧乾燥させて、乾燥ポリマーを得た。

(実施例2)

実施例1と同じにして得られた粗粒反応液から水をシクロヘキサンとの共沸脱水により100ml留出して(即ち25mlの水をポリマー中に残し、これは対高吸水性ポリマー2.7質量%に相当)除いた後の液に、マークリードキシプロピルトリメ

-18-

-45-

トキシシタンを0.2%、ジラクリーン・ピーカー・ブチル醚を0.4%添加し、充分に混合した後、80℃の油浴に投入し、油浴温度を105℃まで昇温してから、同油浴温度を保持し油圧下底面乾燥にて乾燥ポリマーを得た。

比較例1

実施例1と同じにして得られた混合液をシクロヘキサン及び水を除去して得られた乾燥ポリマー40gを300mlのナス型フラスコに投入した。次いでシクロヘキサン80mlを加えスラリーとした。このスラリーを搅拌しながら水80ml(対高吸水性ポリマー7.5倍量に相当)にオーリシドキシプロピルトリメトキシシタン0.085gを溶解した混合液及びシクロヘキサン10mlにジラクリン・ピーカー・ブチル醚0.2%を溶解した混合液を添加し、室温下で約30分間搅拌混合した。次いで80℃の油浴中にフラスコを投入し、105℃まで昇温、同温度で約1時間保持し、その後油圧にて底面乾燥させ、乾燥ポリマーを得た。

-19-

その結果は第1表に示すとおりであつた。

A. 食塩水吸水能

800mlのビーカーにポリマー約0.8g及び温度0.8倍量の食塩水約300mlをそれぞれ秤量して入れ、混合してから約60分間放置して、食塩水によつてポリマーを充分に膨潤させた。次いで100メッシュフルイで水切りをした後、その細過食塩水を秤量し、下記式に従つて食塩水吸水能を算出した。

$$\text{食塩水吸水能} (\text{g/g}) = \frac{\text{仕込食塩水量} (\text{g}) - \text{細過食塩水量} (\text{g})}{\text{仕込ポリマー量} (\text{g})}$$

B. 放水速度

100mlのビーカーに0.9倍量の食塩水50mlを加え、マグネチックスターターにて搅拌子を回転させ、ポリマー2g投入後搅拌の停止までの時間を測定し放水速度とした。

(c) 溶解性検査

前記実施例及び比較例から明らかとな如く、本発明の製造法によれば吸水能が高いばかりでなく、初期放水速度が大きく、放水時にまとめて排水を阻

比較例2

比較例1において添加した水の量を40ml(対高吸水性ポリマー1.0倍量に相当)とした以外は同様にして処理し、乾燥ポリマーを得た。

比較例3

実施例1と同じにして得られた混合液をシクロヘキサン及び水を除去して得られた乾燥ポリマー40gを300mlのナス型フラスコに投入した。次いでシクロヘキサン80mlを加えてスラリーとした。このスラリーを搅拌しながら水80ml(対高吸水性ポリマー2.8倍量に相当)にオーリシドキシプロピルトリメトキシシタン0.088gを溶解した混合液を添加し、室温で約30分間搅拌混合した。次いで80℃の油浴中にフラスコを投入し、105℃まで昇温、同温度で約1時間保持し、その後油圧下底面乾燥させしめ、乾燥ポリマーを得た。

以上の各実施例及び比較例で得られたポリマーについて、下記方法に当づき食塩水吸水能、放水速度の測定を行つた。

-20-

さす速やかに脱水することがで、しかも簡単な方法で商品に製造することができる。そしてこの高吸水性ポリマーは、その優れた性能を活用して、生産用ナプキンや紙オシメ等をはじめとする日々の衛生材料及び土壌改良剤や保水剤等をはじめとする園芸用又は農業用等の各種の材料の製造に有利に使用することができる。

第1表

実施例/比較例番	食塩水吸水能 (g/g)	放水速度 (秒)
実施例-1	7.8.8	22
実施例-2	7.2.2	25
比較例-1	0.5.6	56
比較例-2	8.8.0	1.8.9
比較例-3	8.8.2	1.1.1

特許出願人 三井油化株式会社

代理人 弁護士 古川 劳利

代理人 弁護士 長谷 正久

-21-

-46-